

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 238 930
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87103386.6

(51) Int. Cl. 4: **C 08 G 12/32, C 08 G 12/40,**
C 04 B 24/22

(22) Anmeldetag: 10.03.87

(30) Priorität: 22.03.86 DE 3609802

(71) Anmelder: BAYER AG, Konzernverwaltung RP
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.09.87
Patentblatt 87/40

(72) Erfinder: Reizlein, Karl, Dr., Morgengraben 6,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Dobbers, Jürgen, Dr., Carl-Rumpff-Strasse 51,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: Friemann, Hans, Dr., Cohnenhofstrasse 19c,
D-5000 Köln 71 (DE)
Erfinder: Boehmke, Günther, Dr.,
Kurt-Schumacher-Ring 152, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR LI LU NL

(54) **Neue Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfonsäuregruppen enthaltende durch Reaktion von Melamin, Formaldehyd und Alkalisulfit erhaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Zusatz für anorganische Baustoffe.

EP 0 238 930 A1

ACTORUM AG

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung St/Kü-c

10

Neue Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

15

Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfonsäuregruppen enthaltende durch Reaktion von Melamin, Formaldehyd und Alkalisulfit erhaltene Melamin-Formaldehyd-Kondensations-
20 produkte, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Zusatz für anorganische Baustoffe.

25

Es ist bereits bekannt geworden, daß man sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensate als Zusatz für anor-
ganische Baustoffe verwenden kann (DE-C 1 671 017).
Danach, in einem zweistufigen Verfahren durch Kondensation der Ausgangssubstanzen im alkalischen und anschließend im sauren Medium hergestellte Lösungen haben
im allgemeinen nur eine Konzentration von ca. 20 %.

30

In der Folgezeit wurden Verfahren für die Herstellung höherkonzentrierter wäßriger Lösungen angegeben, wobei das Molverhältnis Melamin:Formaldehyd:Alkalisulfit 1:2-3:1

35

Le A 24 393

war (DE-C 2 359 291 und US-A 4 444 945). Bei einem ande-
5 ren, in den US-Patentschriften 4 430 469 und 4 501 839
vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung von hochkonzen-
trierten und niederviskosen wäßrigen Lösungen von Melamin-
Formaldehydharzen werden im ersten Schritt Melamin und
Formaldehyd zunächst im wäßrigen alkalischen Medium zusam-
10 men mit einer Verbindung I und im zweiten Schritt im
leicht sauren Medium zusammen mit mindestens einer Verbin-
dung II kondensiert, wonach die wäßrige Lösung durch Zu-
gabe einer Verbindung III alkalisch gestellt wird. Als
Verbindung I kommen ein Alkalisulfit, ein Erdalkalisulfit,
15 eine Aminosulfonsäure, eine Aminosäure, eine Hydroxycar-
bonsäure, ein Hydroxycarbonsäurelacton und ein Polyhy-
droxycarbonsäurelacton in Betracht, als Verbindung II eine
Aminosäure, eine Carbonsäure, ein Hydroxycarbonsäure, ein
Hydroxycarbonsäurelacton, eine Aminosulfonsäure ein-
20 schließlich Sulfaminsäure, eine Polyhydroxycarbonsäure und
ein Polyhydroxycarbonsäurelacton und als Verbindung III
ein Alkalihydroxid, ein Erdalkalihydroxid, Ammoniumhydro-
xid, ein Monoamin, ein Polyamin, Monoethanolamin, Dietha-
nolamin, Triethanolamin und basische Übergangsmetallver-
25 bindungen.

Die Molverhältnisse Melamin:Formaldehyd:Verbindung I sind
1:3,5-6 : 0,5-1 und die Melamin:Verbindung II sind 1:0,1-
3. Nach einem weiteren, in der DE-A 3 248 586 beschriebe-
30 nen Verfahren werden unmittelbar vor dem Ansäuern

35

0,1-2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Melamin,
5 Formaldehyd und Alkalisulfit, eines 3-5 Ringkohlenstoffe
enthaltenden cyclischen Lactams oder ein durch eine
Methyl- oder Aminogruppe substituierten Benzolsulfon-
säureamids zugegeben. Das Molverhältnis Melamin:Formal-
dehyd:Alkalisulfit beträgt 0,9-1,1:2,9-3,1:0,9-1,1.

10

Bei den durch Einsatz von weniger als drei Mol Formaldehyd
auf 1 Mol Melamin erhaltenen Harzen ist, wie in der
US-A 4 444 945 berichtet wird, die Lagerstabilität nicht
hoch, bei den nach den Beispielen der US-Patentschriften
15 4 430 459 und 4 501 839 hergestellten Lösungen werden nach
der DE-A 3 248 586 keine lagerstabilen Lösungen erhalten,
und die nach der DE-A 3 248 586 als Zusätze verwendeten
cyclischen Lactame oder substituierten Benzolsulfonsäure-
amide sind relativ teuer.

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue
sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensate herzustellen,
die sich als Mittel zur Verbesserung des Fließverhaltens
und der Festigkeitseigenschaften von anorganischen Bau-
25 stoffen eignen, ohne die oben beschriebenen Nachteile
aufzuweisen.

25

Es wurde nun gefunden, daß diese Anforderungen in hervor-
ragender Weise erfüllt werden durch solche Sulfonsäure
30 enthaltenden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte,
denen während der Herstellung Carbonsäureamide zugesetzt
worden sind.

30

35

Le A 24 393

5 Gegenstand der Erfindung sind somit Sulfonsäuregruppen
enthaltende durch Reaktion von Melamin, Formaldehyd und
Alkalisulfit erhaltene Melamin-Formaldehyd-Kondensations-
produkte, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß während
der Reaktion zusätzlich aliphatische und/oder aromatische
Carbonsäureamide zugesetzt werden.

10

Besonders bevorzugt sind dabei solche erfindungsgemäßen
Produkte, bei deren Reaktion zur Herstellung Melamin,
Formaldehyd und Alkalisulfit im Molverhältnis 1:2,5 bis
3,5:0,8 bis 1,5 eingesetzt werden.

15

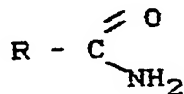
Die vorteilhaften Effekte des erfindungsgemäßen Produktes
zeigen sich schon bei einer geringen Zugabe von Carbon-
säureamiden. Bevorzugt wird das Carbonsäureamid in Mengen
von 0,4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Melamin, eingesetzt.

20

Geeignet als Carbonsäureamide sind sowohl aliphatische
als auch aromatische Spezies.

Geeignete aliphatische Carbonsäureamide sind solche
Verbindungen der allgemeinen Formel

25



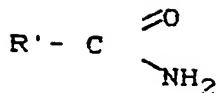
30

wobei R ein Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 7,
bevorzugt 1-3, Kohlenstoffatomen bedeutet.

Geeignete aromatische Carbonsäureamide sind solche
Verbindungen der allgemeinen Formel

35

5



wobei R' ein ein- oder mehrkerniger Aromat bedeutet.
Beispielhaft für erfindungsgemäße Carbonsäureamide seien
10 Formamid, Acetamid, Propionamid, Butyramid, Methacrylamid
oder Benzamid genannt, wobei als aromatisches Carbonsäure-
amid Benzamid besonders geeignet ist.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verfahren zur Her-
15 stellung der erfindungsgemäßen Sulfonsäuregruppen
enthaltenden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Es wurde gefunden, daß man diese dadurch herstellen kann,
indem man in wäßriger Lösung in der ersten Stufe Melamin,
20 Formaldehyd und Alkalisulfit bei einer Temperatur von 80-
100°C und einem pH-Wert zwischen 7,5 und 9,5 und an-
schließend im sauren Medium bei einer Temperatur von 50-
100°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 6 kondensiert,
wobei unmittelbar vor dem Ansäuern ein aliphatisches oder
25 aromatisches Carbonsäureamid zugegeben wird, und an-
schließend die erhaltene Lösung alkalisch gestellt wird.

Besonders bevorzugt werden dabei Melamin, Formaldehyd und
Alkalisulfit im Molverhältnis 1:2,5 bis 3,5:0,8 bis 1,5
30 und das Carbonsäureamid in Mengen von 0,2 bis 8 Gew.-%,
bezogen auf Melamin, eingesetzt.

35

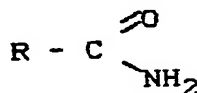
Le A 24 393

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß
5 durch Zugabe einer geringen Menge von leicht zugänglichen
und preiswerten Substanzen, wie sie offenkettige Carbon-
säureamide sind, die Herstellung von besonders geeigneten
Sulfonsäuregruppen enthaltenden Melamin-Formaldehyd-
Kondensaten möglich wird.

10

Ausgangsstoffe sind Melamin, Formaldehyd und ein Alkali-
sulfit, wobei das Alkalisulfit z.B. Natriumhydrogensulfit,
Natriumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Kaliumdisulfit oder
Rongalit sein kann, und ein oder mehrere aliphatische
15 und/oder aromatische Carbonsäureamide, wobei die ali-
phatischen Carbonsäureamide Verbindungen der allgemeinen
Formel

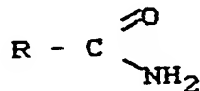
20



25

sind, wobei R ein Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis
7, bevorzugt 1-3 Kohlenstoffatomen bedeutet und die aro-
matischen Carbonsäureamide Verbindungen der allgemeinen
Formel

30



sind, wobei R ein ein- oder mehrkerniger Aromat bedeutet.

35 Benzamid ist dabei besonders bevorzugt.

5 Die Umsetzung wird in der ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C und in der zweiten Stufe bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C vorgenommen.

10 Die Umsetzung wird normalerweise bei Atmosphärendruck durchgeführt. Für den Fachmann ist es naheliegend, daß sie auch bei erhöhtem Druck möglich ist.

15 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf ein Mol Melamin 2,5-3,5 Mol Formaldehyd und 0,8-1,5 Mol Alkalisulfit ein und führt die Kondensation im alkalischen Medium bei einer Temperatur von 80-100°C und einem pH-Wert zwischen 7,5 und 9,5, der z.B. durch wäßrige Natronlauge eingestellt werden kann durch, und die
20 anschließende Kondensation im sauren Medium bei einer Temperatur von 50-100°C und einem pH-wert von 3 bis 6, der beispielsweise durch Schwefelsäure eingestellt wird, wobei unmittelbar vor dem Ansäuern 0,2-8 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Melamin, eines aliphatischen oder aromatischen Carbonsäureamid zugegeben werden. Nach der zweiten Stufe
25 wird das Reaktionsgemisch durch Zusatz einer wäßrigen Lösung einer basischen Verbindung, z.B. Natronlauge, alkalisch gestellt.

30 Die erhaltene Lösung mit einem Feststoffgehalt von 30-50 Gew.-%, insbesondere 35-45 Gew.-%, kann ohne weitere Behandlung oder in getrockneter, z.B. sprühgetrockneter Form eingesetzt werden.

35

Le A 24 393

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß
5 gemäß der erfindungsgemäßen Umsetzung hochkonzentrierte,
niederviskose und lagerstabile wäßrige Lösungen von
Sulfonsäuregruppen enthaltenden Melamin-Formaldehyd-
Kondensaten erhalten werden, da im Hinblick auf die
10 deutsche Offenlegungsschrift 3 248 586, nach der
cyclische Lactame und aromatische Sulfonsäureamide
eingesetzt werden, nicht zu erwarten war, daß man durch
Zusatz einer geringen Menge eines offenkettigen
Carbonsäureamids eine niederviskose und hochkonzentrierte
15 wäßrige Lösung eines Sulfonsäuregruppen enthaltenden
Melamin-Formaldehyd-Kondensates mit guter Lagerstabilität
und Verflüssigungswirkung bei anorganischen Baustoffen
erhält.

20 Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der
erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte
als Zusatz zur Verbesserung des Fließverhaltens und der
Festigkeitseigenschaften von anorganischen Baustoffen
sowie deren Verwendung in Abmischungen mit Luftporen-
bildnern, Abbindebeschleunigern und Abbindeverzögerern.

25 Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert,
ohne daß darin eine Einschränkung auf die Beispiele zu
sehen ist.

30 Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind
Gewichtsteile. Die angegebenen Viskositäten sind mit einem
Brookfield-Viskosimeter gemessen worden.

35

Beispiel 1

5

10 In einen 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und
Thermometer werden 292 Teile Wasser, 103,6 Teile Natrium-
disulfit und 256 Teile 35 %-ige Formalinlösung gegeben.
Diese Lösung wird nach Einstellung eines pH-Wertes von
7,5, Zugabe von 126 Teilen Melamin und Aufheizen auf
90°C 5 Stunden lang bei pH 9,0 und 90°C kondensiert. Nach
15 Abkühlen auf 80°C und Ansäuren auf pH 6 mit 10 %iger
Schwefelsäure, wobei unmittelbar vor dem Ansäuren
0,5 Teile Formamid zugegeben worden sind, wird eine Stunde
lang bei pH 6 und 80°C weiterkondensiert. Nach Abkühlen
auf 40°C wird mit 25 %iger Natronlauge ein pH-Wert von 9,5
eingestellt. Erhalten werden 785 Teile Lösung. Der
20 Feststoffgehalt dieser Lösung beträgt ca. 40 %, die
Viskosität bei 20°C unmittelbar nach der Herstellung
33 mPa.s, nach 12-wöchiger Lagerung bei 50°C 340 mPa.s.

Beispiele 2-4

25 Stoffmengen, pH-Werte, Temperaturen und Zeiten sind wie
bei Beispiel 1, nur werden unmittelbar vor dem Ansäuren
statt 0,5 Teilen Formamid 0,87 Teile Butyramid
(Beispiel 2), 0,85 Teile Methacrylamid (Beispiel 3) bzw.
1,2 Teile Benzamid (Beispiel 4) zugegeben.

30

35

Le A 24 393

5	Beispiel Nr.	Viskosität/mPa.s nach Herstellung	bei 20° C nach Lagerung bei 50° C	Lagerzeit/ Wochen
	2	66	492	12
10	3	42	154	15
	4	71	467	12

15 Beispiel 5

Ein Mörtel aus

- 100 Gewichtsteilen Portlandzement
 500 Gewichtsteilen Baustellensand 0-8 mm
 20 2,5 Gewichtsteilen des Kondensationsproduktes aus
 Beispiel 1 (40 %-ige wäßrige Lösung)
 64 Gewichtsteilen Wasser wird angerührt.

25 Der Mörtel hat ein Ausbreitmaß von 21 cm über Schocktisch
 nach DIN 18 555. Aus ihm werden nach DIN 1164 prismen-
 förmige Probenkörper der Abmessungen 4 x 4 x 16 cm her-
 gestellt und geprüft:

30		3 Tage	7 Tage	28 Tage
	Dichte /kg/dm ³)	2,25	2,3	2,3
	Biegezugfestigkeit (N/mm ²)	3,59	4,48	4,79
	Druckfestigkeit (N/mm ²)	18,46	24,08	31,70

35

Beispiel 6

5

Ein Mörtel aus

- 100 Gewichtsteilen Anhydrit AB 20
200 Gewichtsteilen Baustellensand 0-8 mm
10 0,95 Gewichtsteilen der sprühgetrockneten Lösung des
 Kondensationsproduktes aus Beispiel 1
 0,05 Gewichtsteilen einer 28 %igen wäßrigen Natrium-
 laurylethersulfatlösung
15 31 Gewichtsteilen Wasser wird angerührt.

Aus ihm werden nach DIN 4208 prismenförmige Probenkörper
der Abmessungen 4 x 4 x 16 cm hergestellt und geprüft:

	3 Tage	7 Tage	28 Tage
20 Dichte /kg/dm ³)	2,1	2,1	2,1
Biegezugfestigkeit (N/mm ²)	5,11	6,03	6,48
Druckfestigkeit (N/mm ²)	26,85	33,38	34,90

25 Zum Vergleich wird ein Mörtel hergestellt aus:

- 100 Gewichtsteilen Anhydrit AB 230
200 Gewichtsteilen Baustellensand 0-8 mm
30 2 Gewichtsteilen des Handelsproduktes "Anhyplan-
 Kunststoffharz-Konzentrat" (BAYER AG, Leverkusen)
 36,4 Gewichtsteilen Wasser.

35

Le A 24 393

Die Prüfung der aus ihm hergestellten Probenkörper nach
5 DIN 4208 bringt folgende Ergebnisse:

	3 Tage	7 Tage	28 Tage
Dichte (kg/dm^3)	2,1	2,1	2,1
10 Biegezugfestigkeit (N/mm^2)	3,32	6,63	7,10
Druckfestigkeit (N/mm^2)	16,30	24,82	27,93

15

20

25

30

35

Le A 24 393

Patentansprüche

5

1. Sulfonsäuregruppen enthaltende durch Reaktion von Melamin, Formaldehyd und Alkalisulfit erhaltene Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß während der Reaktion zusätzlich

10 aliphatische und/oder aromatische Carbonsäureamide zugesetzt werden.

2. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Melamin, Formaldehyd und Alkalisulfit im Molverhältnis 1:2,5 bis 3,5:0,8 bis 1,5 eingesetzt werden.

15

3. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonsäureamid in Mengen von 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Melamin, eingesetzt wird.

20

4. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische Carbonsäureamid eine Verbindung der allgemeinen Formel

25

30

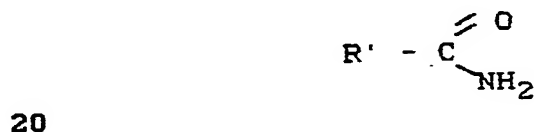
35

Le A 24 393



10 ist, wobei R ein Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 7, bevorzugt 1-3, Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 15 5. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Carbonsäureamid eine Verbindung der allgemeinen Formel



ist, wobei R' ein ein- oder mehrkerniger Aromat bedeutet.

- 25 6. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Carbonsäureamid Benzamid ist.

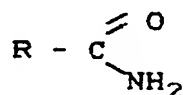
- 30 7. Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßriger Lösung in der ersten Stufe Melamin, Formaldehyd und Alkalisulfit bei einer Temperatur von 80-100°C und einem
- 35 pH-Wert zwischen 7,5 und 9,5 und anschließend im

5 sauren Medium bei einer Temperatur von 50-100°C und
einem pH-Wert zwischen 3 und 6 kondensiert, wobei
unmittelbar vor dem Ansäuern ein aliphatisches oder
aromatisches Carbonsäureamid zugegeben wird, und
anschließend die erhaltene Lösung alkalisch gestellt
wird.

10

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß Melamin, Formaldehyd und Alkalisulfit im Molver-
hältnis 1:2,5 bis 3,5:0,8 bis 1,5 und das Carbon-
säureamid in Mengen von 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf
15 Melamin, eingesetzt werden.

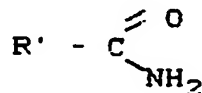
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch
gekennzeichnet, daß das aliphatische Carbonsäureamid
eine Verbindung der allgemeinen Formel
20



25

ist, wobei R ein Wasserstoff oder ein Alkylrest mit
1 bis 7, bevorzugt 1-3, Kohlenstoffatomen bedeutet.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch
gekennzeichnet, daß das aromatische Carbonsäureamid
30 eine Verbindung der allgemeinen Formel



35

5 ist, wobei R' ein ein- oder mehrkerniger Aromat bedeutet.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Carbonsäureamid Benzamid ist.

10 12. Verwendung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 11 als Zusatz zur Verbesserung des Fließverhaltens und der Festigkeitseigenschaften von anorganischen Baustoffen.

15 13. Verwendung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 12 in Abmischungen mit Luftporenbildnern, Abbindebeschleunigern und Abbindeverzögerern.

20

25

30

35

Le A 24 393



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0238930

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 87103386.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	DE - A1 - 3 248 586 (BASF AG) * Ansprüche 1, 5 * --	1-3, 7, 8, 12, 13	C 08 G 12/32 C 08 G 12/40 C 04 B 24/22
A	DE - B - 1 131 403 (HENKEL&CIE. GMBH) * Ansprüche; Seite 1, linke Spalte, letzter Absatz * --	1, 3	
A	AT - B - 315 494 (TH. GOLDSCHMIDT AG) * Anspruch 1 * ----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 08 G 12/00 C 04 B C 08 K
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 01-07-1987	Prüfer KALTENEGGER
<div><div>EPA Form 1503 03 82</div><div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div></div><div><div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div></div>			